BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DES

α-NAPHTOL'S

UND DER

α-NAPHTOLMONOSULFONSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWUERDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

HERMANN OEHLER

AUS FRANKFURT A/MAIN.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1881.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0132

Die Monosulfonsäure des α-Naphtol's wurde zuerst von L. Schäffer im Jahre 1869 dargestellt und Ann. Chem. Pharm. 152, 295 eingehend beschrieben.

Er erhielt dieselbe durch Einwirkung von zwei Theilen englischer Schwefelsäure auf α-Naphtol als kleine weisse, unter dem Recipienten der Luftpumpe krystallisirende, Nadeln vom Schmelzpunkt 101° C., die sich an der Luft und dem Lichte braun färben, sehr zerfliesslich sind und gut krystallisirende Blei-, Kalk- und Kalisalze liefern.

Weitere Angaben über α-Naphtolmonosulfonsäure finden sich in der mir zugänglichen Literatur nicht vor. Theoretische Betrachtungen ergeben die Möglichkeit der Existenz von sieben isomeren Monosulfonsäuren des α-Naphtol's, d. h. durch Substitution jedes der neben der Hydroxylgruppe restirenden 7 Wasserstoffatome am Naphtalinkern könnte eine isomere Monosulfonsäure entstehen.

Beim Darstellen der Monosulfonsäure nach Schäffer's Angabe fanden sich bereits merkliche Quantitäten von Disulfonsäure vor; daher unternahm ich es zuerst, die Bildungsweise dieser bekannten Säure zu studiren, um nicht in weiteren Arbeiten durch etwa nebenbei entstandene Isomere gestört zu werden. Da es immerhin wahrscheinlich war, dass die Isomeren sich, ähnlich wie beim Phenol und Naphtalin, je nach der Stärke der Schwefelsäure, der Temperatur und der Einwirkungsdauer eines aus dem anderen bilden würden, so schlug ich folgendes Verfahren bei meinen Untersuchungen ein:

Versuch I. 30 Gramm α-Naphtol und 60 Grm. englische Schwefelsäure wurden bei Zimmertemperatur gemischt und unter öfterem Umrühren zwei Tage stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit war daraus ein dicker, zäher Brei von gelbbrauner Farbe geworden, in welchem deutlich Körner von unzersetztem Naphtol zu erkennen waren.

Versuch II. 30 Grm. Naphtol und 60 Grm. engl. Schwefelsäure wurden auf dem Wasserbad eine halbe Stunde lang erwärmt. Nach dieser Zeit schied eine in Wasser eingegossene Probe noch bemerkenswerthe Quantitäten unzersetztes Naphtol ab.

Versuch III. 30 Grm. Naphtol und 30 Grm. engl. Schwefelsäure wurden vier Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die entstandene dicke, flüssige, braune Masse verhielt sich beim Eingiessen in Wasser wie bei Versuch II., d. h. auch sie schied trotz des langen Erwärmens noch unzersetztes Naphtol aus.

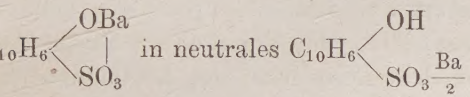
Versuch IV. 30 Grm. Naphtol und 60 Grm. engl. Schwefelsäure wurden zwei Stunden lang auf dem kochenden Wasserbad erwärmt. Eine Probe in Wasser eingegossen löste sich vollständig auf. Das Reactionsprodukt stellte eine dickflüssige braune Masse dar.

Versuch V. 30 Grm. Naphtol und 60 Grm. rauchende Schwefelsäure wurden auf dem Wasserbade digerirt. Schon nach kurzer Zeit war das Reactionsprodukt in Wasser ohne Rückstand löslich.

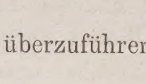
Versuch VI. 30 Grm. Naphtol und 60 Grm. engl. Schwefelsäure im Oelbad auf 150 bis 160° C. zwei Stunden lang gehalten. Die erkaltete braune Masse löste sich nicht vollständig in Wasser auf, doch war der Rückstand kein unzersetztes Naphtol mehr, sondern ein Theil der gebildeten Sulfonsäure war bereits weiter in eine theils harzige, theils verkohlte Masse zersetzt worden.

Die auf diese verschiedentlich modificirenden Methoden dargestellten Gemische von Schwefelsäure, Naph-

tolsulfonsäure und Naphtol wurden je in die circa vierfache Quantität Wasser eingegossen, die Lösungen von dem ausgeschiedenen Naphtol durch Filtriren getrennt und mit Aetzbaryt zuletzt mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Die Lösungen der Barytsalze wurden mit Thierkohle längere Zeit gekocht, um sie so viel als möglich von anhaftenden, braun färbenden und die Krystallisation verhindernden Farbstoffen zu reinigen, und sodann fractionirt zur Krystallisation gebracht. Während des Kochens mit Thierkohle wurde, um etwa gebildetes basisches Salz



in neutrales



überzuführen, ein Strom von Kohlensäure in die Lösung eingeleitet, wobei sich stets eine grössere oder geringere Menge von kohlensaurem Baryt abschied, ein Zeichen, dass sich jeweils beim Neutralisiren ein gewisses Quantum basischen Salzes gebildet hatte. Die auskrystallisirenden neutralen Salze bilden mikroskopische kleine Nädelchen, die erst durch Umkrystallisiren aus Alkohol, worin sie schwer löslich sind, in glänzenden Blättchen und Flittern erhalten werden: Sie waren bei allen Versuchen (mit Ausnahme des Vers. VI.) vollständig die gleichen; das Auftreten einer zweiten isomeren Säure konnte also hierbei nicht nachgewiesen werden.

Das Produkt aus Versuch I. und II. bestand durchweg aus diesem Salz; jedoch schon im Versuch III. fanden sich in der Mutterlauge geringe Mengen eines viel leichter löslichen, gelatinösen Salzes vor, dessen Quantität in den Versuchen IV. und V. zunahm, und in dem die ganze aus Versuch VI. resultirende Masse bestand. Analytische Untersuchungen liessen dieses Salz als das neutrale Barytsalz einer Disulfonsäure erkennen. Die Ausbeute an reiner Monosulfonsäure wuchs bei den Versuchen I. bis III., entsprechend der Abnahme in den Men-

gen des unzersetzt gebliebenen Naphtol's; hatte bei Versuch IV. den Höhepunkt mit 86% der theoretischen Ausbeute erreicht, sank im Versuch V. bedeutend herab, während im Versuch VI. fast nur disulfonsaures Salz erhalten werden konnte.

Aus den Salzen konnte also das Vorhandensein zweier Isomeren nicht nachgewiesen werden, es wurden daher die freien Säuren dargestellt. Zu diesem Ende wurden die Barytsalze in Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt, das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft, in Alkohol aufgenommen, mit Thierkohle entfärbt und der Alkohol unter dem Recipienten der Luftpumpe verdunsten gelassen. Auf diese Weise wurde aus sämmtlichen Salzen eine Säure erhalten, die in weisslich gelben Nadeln krystallisirt, an der Luft und am Lichte sich sehr schnell braun färbt und so ausserordentlich zerfliesslich ist, dass die genaue Bestimmung des Schmelzpunktes nicht thunlich war; dabei aber gleichen sich die freien Säuren, ebenso wie die Salze, so sehr, dass ich annehmen muss, es habe sich bei den verschiedenen Versuchen jedesmal **nur dieselbe** Sulfonsäure gebildet.

In Anbetracht dessen, dass die Bildung der Disulfonsäure schon bei der Temperatur des kochenden Wasserbades beginnt, und bei höherer Temperatur wie bei Anwendung stärkerer Säure ausschliesslich erfolgt, war keine Aussicht, durch stärkeres Sulfoniren zu einer zweiten Monosulfonsäure zu kommen. Es wurde daher versucht schwächer zu sulfoniren, durch Anwendung einer mit $^1/_2$ und $^1/_4$ Wasser verdünnten Säure und durch sechs- bis achtstündiges Kochen am aufrecht stehenden Kühler. Hierbei fand keine merkliche Einwirkung statt; wenn jedoch nach dem Entfernen des Kühlers das Wasser verdampfen konnte, so entstand wieder dieselbe Säure, wie bei den oben angeführten Versuchen.

Wenn sich trotz dieser negativen Resultate doch noch eine isomere Monosulfonsäure gebildet hatte, so konnte dieselbe nur dadurch verborgen geblieben sein, dass ihr Salz entweder als sehr schwer löslich in dem beim Neutralisiren entstandenen schwefelsauren Baryt sitzen geblieben, oder als ausserordentlich leicht löslich in der letzten Mutterlauge befindlich war. Die nähere Untersuchung des erhaltenen schwefelsauren Baryt ergab jedoch, dass er nach dem mehrmaligen Auskochen und Abpressen keine Spur von organischer Substanz mehr in sich eingeschlossen hielt. Die Untersuchung der Mutterlaugen auf ein leichtlösliches monosulfonsaures Salz wurde folgendermassen ausgeführt:

Auf die in Versuch I. und II. beschriebene Weise wurden circa $1^1/_2$ Kilo α-Naphtol zu Sulfonsäure verarbeitet, daraus mit kohlensaurem Blei die Bleisalze dargestellt, auskrystallisirt und die letzten 300 Cubikcentimeter Mutterlauge, die eine spec. schwere, dicke, schwarzbraune Flüssigkeit bildeten, in nähere Untersuchung gezogen.

Er wurde zuerst mit dem dreifachen Quantum Wasser versetzt und mit Thierkohle einen halben Tag lang gekocht, jedoch ohne dadurch den Zweck, die Lösung zu entfärben, zu erreichen. Alsdann wurde mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, wobei zugleich mit dem Ausfallen des Schwefelblei's die Flüssigkeit sich heller färbte; nochmals wurde mit kohlensaurem Blei neutralisirt und zwecks nochmaliger Reinigung und Entfärbung zum zweiten Mal mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Hierauf erschien die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt und rein genug, um weiter untersucht zu werden. Sie wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, durch Einleiten von Kohlensäure das basische Salz in neutrales übergeführt und dieses fractionirt aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt. Sämmtliche Fractionen bestanden aus demselben Salz, welches schon bei den früheren Versuchen gefunden war.

Da auf diese Weise das ganze Reactionsprodukt bis auf die letzten Mutterlaugen verarbeitet wurde und bei dieser Art des Aufarbeitens der, unter verschiedenen Umständen erhaltenen, Produkte eine zugleich gebildete isomere Monosulfonsäure wohl kaum hätte übersehen werden können, so habe ich die Ueberzeugung gewonnen, dass durch directes Sulfoniren des α-Naphtols mit Schwefelsäure **nur eine** Monosulfonsäure entsteht, welche in bester Ausbeute (86% der theoretischen) durch Behandeln des α-Naphtols mit dem doppelten Gewicht engl. Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhalten wird. Zugleich entsteht schon eine geringe Quantität Disulfonsäure, deren Salze sich jedoch leicht von denen der Monosulfonsäure durch fractionirte Krystallisation trennen lassen.

Um die Reihe dieser Versuche noch zu vervollkommnen, unternahm ich noch zwei weitere, um zu sehen, ob die freie Säure durch Erhitzen in ein Isomeres überzuführen sei. Im ersten Fall wurden 2 Grm. freie Säure auf dem Wasserbad erhitzt: Dieselbe schmolz, färbte sich dunkelbraun und zersetzte sich unter Entwicklung phenolartig riechender Dämpfe zu einer schwarzen, pechartigen, undefinirbaren Schmiere. Dasselbe geschah im zweiten Falle, wo das Erhitzen im eingeschmolzenen Rohre stattfand.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α-Naphtol.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Naphtole wurde zuerst von Schäffer (Annal. d. Chem. und Pharm. 152, pag. 289) studirt. Derselbe erhielt hierbei sowohl aus α- wie aus β-Naphtol den Trinaphtolphosphorsäureäther und erklärt dies auf die Weise, dass beim Zusammentreffen von Phosphorpentachlorid mit Naphtol zuerst etwas Monochlornaphtalin neben PCl_3O und Salzsäure entstehe; das Phosphoroxychlorid wirke dann weiter auf unverändertes Naphtol ein, indem es mit drei Molekülen desselben den Trinaphtolphosphorsäureäther bilde, unter Austritt von drei Molekülen Salzsäure. Er illustrirt beide Phasen der Reaction durch die Gleichung:

1) $C_{10}H_7 . OH + PCl_5 = C_{10}H_7 . Cl + POCl_3 + HCl$

2) $3\,C_{10}H_7 . OH + POCl_3 = (C_{10}H_7O)_3 . PO + 3\,HCl.$

Diese Versuche wurden für β-Naphtol von O. Zimmermann (Inaug.-Dissert., Freiburg) wiederholt und das Resultat derselben bestätigt.

Durch Versuche von W. Rimarenko (Ber. d. d. chem. Ges. IX. pag. 663) wurde für das β-Naphtol festgestellt, dass bei Anwendung von mehr Phosphorpentachlorid und bei höherer Temperatur, resp. Destilliren über freiem Feuer, kein Phosphorsäureäther, sondern β-Monochlornaphtalin erhalten wird. Analoge Versuche über α-Naphtol sind nach der mir zugänglichen Literatur nirgends angestellt worden und ich unternahm daher

einige Versuche in dieser Richtung. Wird ein Molekül Phosphorpentachlorid mit einem Molekül α-Naphtol nach Schäffer's Angabe zusammengerieben und auf dem Wasserbad gelinde erwärmt, so wird nur der Phosphorsäureäther des α-Naphtols als schöner, weisser, krystallisirender Körper erhalten, verunreinigt durch geringe Mengen eines anderen sich in öligen Tröpfchen absondernden Produktes, welches sich weder aus Alkohol, noch Aether, noch Chloroform zur Krystallisation bringen liess. Sobald aber die Menge des angewendeten Phosphorpentachlorid's etwas vermehrt wird auf ca. zwei Moleküle, oder die Temperatur im Oelbad bis auf 150° C. gesteigert wird, so ändert sich der Verlauf der Reaction wesentlich. Die Masse, die bei dem vorigen Versuch nur einen dicken, weissen Brei darstellt, wird eine gelbe, ölige Flüssigkeit, die auch beim Erkalten nicht erstarrt. Sie wurde mit Wasser und Aether ausgeschüttelt, wobei alles in Lösung ging, dann wurde die ätherische Schicht abgehoben und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Hierbei zeigte sich nun, dass von dem in Aether schwer löslichen, krystallisirenden Trinaphtolphosphorsäureäther Nichts mehr vorhanden war, sondern dass nach dem Verdunsten nur eine gelblich weisse, ölige Masse zurückblieb, die sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff mehr oder weniger leicht löste, jedoch aus keinem dieser Lösungsmittel krystallisirt erhalten werden kann. Um dies Produkt zu reinigen, wurde es mit Wasserdämpfen destillirt, wobei es als wasserhelles Oel überging, welches sich in Tropfen unter dem Wasser abschied, aber auch in dieser reineren Form nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, selbst nicht unter dem Recipienten der Luftpumpe. Der Siedepunkt des Körpers wurde zwischen 250 und 260° C. gefunden.

Die Analysen ergaben folgende Daten:

Angewendete Substanz: 0,2174 Gr.
Gefundenes AgCl: 0,1922 Gr.
Procent Cl gefunden: 21,5%.
Procent Cl berechnet: 21,84%.

Demzufolge haben wir es mit einem Monochlornaphtalin zu thun, und zwar mit demselben, welches von Laurent durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dichlornaphtalin (Annales de Chimie et de physique, 2. série, 52. 275) von Carius aus Mononitronaphtalin und Phosphorpentachlorid (Annal. d. Chem. u. Pharm. (1860), 114 pag. 140), von de Koninck und Marquardt aus Naphtalinmonosulfonsäure und Phosphorpentachlorid (Berichte d. deutschen chem. Ges. 1872, 11) und von Atterberg aus Mononitronaphtalin und Chlorgas (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, 316) erhalten wurde.

Dies Monochlornaphtalin kann nun auf zwei Weisen entstanden sein, entweder durch die oben angegebene Reaction, wobei zuerst Trinaphtolphosphorsäureäther gebildet wird und dieser sich mit einer neuen Quantität Phosphorpentachlorid umsetzt nach der Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_7O \\ C_{10}H_7O \\ C_{10}H_7O \end{matrix}\right\rangle PO + 3\,PCl_5 = 3\,C_{10}H_7Cl + 4\,POCl_3,$$

oder direct nach der natürlichsten Umsetzung:

$$C_{10}H_7OH + PCl_5 = C_{10}H_7Cl + POCl + HCl,$$

wonach bei höherer Temperatur sogleich Monochlornaphtalin gebildet wird.

Die erstere Annahme, welche auf den ersten Blick vielleicht als die wahrscheinlichere erscheinen könnte, würde aber doch allen Beobachtungen über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Sauerstoff-Aether widersprechen.

Um die Frage über die Bildungsweise des Monochlornaphtalins zur Entscheidung zu bringen, wurde nach Schäffer's Angabe der Phosphorsäureäther des α-Naphtol's dargestellt, und leicht und in guter Ausbeute erhalten

als weisse, sich fettig anfühlende Masse, die in Alkohol und Aether schwer löslich ist und aus ersterem in, zu warzigen Aggregaten zusammengehäuften, Nadeln krystallisirt vom Schmelzpunkt 145° C. Diese wurden bei 110° C. getrocknet, mit drei Molekülen Phosphorpentachlorid zusammengerieben und im Oelbad auf 150° C. erhitzt: Einwirkungsdauer eine Stunde nach erreichter Temperatur. Das Reactionsprodukt wurde erkalten gelassen, mit Aether und Wasser ausgeschüttelt, beide Flüssigkeiten getrennt, und die ätherische Lösung verdunsten gelassen. Alsbald zeigte sich, dass von dem öligen, flüssigen Monochlornaphtalin Nichts gebildet worden war, auch beim Destilliren mit Wasserdämpfen nichts überging; nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich wieder den Schmelzpunkt 145° C., d. h. meinen angewendeten Trinaphtolphosphorsäureäther unzersetzt zurück.

Dasselbe Resultat erhielt ich, wenn ich die Menge des Phosphorpentachlorids vermehrte und die Temperatur auf 180 und 200° C. steigerte.

Es zeigt sich also einerseits, dass in dem Phosphorsäureäther des α-Naphtol's, analog den rein organischen Aethern das anhydrisch gebundene Sauerstoffatom **so fest** angelagert ist, dass es durch Phosphorpentachlorid auch in verhältnissmässig hoher Temperatur nicht herausgenommen wird; und andererseits, dass das Monochlornaphtalin aus dem α-Naphtol **direct durch Substitution der Hydroxylgruppe** entsteht; ferner dass dem α-Naphtol **nur bei niederer Temperatur** die Eigenschaft inne wohnt sich **zu ätherificiren**, während bei einer Temperatur, die über 110° C., also über dem Siedepunkt des Phosphoroxychlorids, liegt, die Substitution der Hydroxylgruppe durch ein Chloratom in normaler Weise erfolgt.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α-Naphtolsulfonsäure.

Durch Ad. Claus und O. Zimmermann (Berl. Ber. 1881) wurde das Verhalten der β-Naphtolsulfonsäure gegen Phosphorpentachlorid einem eingehenden Studium unterworfen und dabei eine grosse Anzahl neuer, interessanter Körper erhalten. Gleichzeitig hatte ich auf Veranlassung von Professor Dr. Claus die Untersuchung der α-Naphtolsulfonsäure in gleicher Richtung in die Hand genommen.

Die Producte, die aus dieser Reaction hervorgingen, konnten sehr verschiedener Art sein, dadurch, dass die Hydroxylgruppen sowohl des Naphtol-Kernes als der Sulfongruppe einzeln oder zusammen durch Chlor ersetzt werden konnten, oder dass die ganze Sulfongruppe von dem Kern abgespalten und durch Chlor substituirt wurde. Die zunächst zu erwartenden Körper waren also:

$C_{10}H_6<^{OH}_{SO_2Cl}$ das Säurechlorid,

$C_{10}H_6<^{Cl}_{SO_3H}$ Chlornaphtalinsulfonsäure,

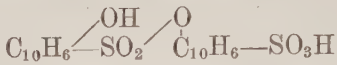
$C_{10}H_6<^{OH}_{Cl}$ Chlornaphtol,

$C_{10}H_6<^{Cl}_{SO_2Cl}$ Chlornaphtalinsulfonchlorid.

$C_{10}H_6<^{Cl}_{Cl}$ Dichlornaphtalin.

Von diesen Körpern wurde für β-Naphtolsulfonsäure

das Säurechlorid, das Chlornaphtol und Dichlornaphtalin aufgefunden, zugleich auch das Entstehen einer ganzen Anzahl ätherificirter Körper constatirt: So eine Naphtolsulfonsäureäthernaphtolsulfonsäure:



nebst einem Condensationsprodukt aus zwei Molekülen dieser Verbindung, ferner auch ein Condensationsprodukt aus zwei Molekülen dieser Verbindung; ferner ein Dinaphtolsulfonsäureäther von der Formel $O<\begin{matrix}C_{10}H_6.SO_3H\\C_{10}H_6.SO_3H.\end{matrix}$ Sodann fanden sich fünf verschiedene Phosphorsäureäther von zum Theil sehr complicirter Zusammensetzung, welche sich theils von der gewöhnlichen, theils von der Pyrophosphorsäure ableiten und Combinationen derselben mit Naphtolsulfonsäure zu einem oder mehr Molekülen und mit Chlornaphtol sind. Obgleich die Bildung derartiger ätherificirter Körper für die Sulfonsäure des α-Naphtols von vorn herein wenig Wahrscheinlichkeit hatte, da bereits von Gräbe (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880. 1849) ähnliche Erfahrungen gemacht wurden, so wurden die im Folgenden beschriebenen Versuche doch vollständig analog den von Zimmermann für β-Naphtol ausgeführten durchgeführt, damit, falls sich einer oder mehrere derselben auch nur in geringer Quantität bilden sollten, keiner übersehen werden konnte. Die Versuche, in denen die Quantitäten des angewendeten Phosphorpentachlorids, die Temperatur, die Dauer der Einwirkung u. s. w. nach allen Richtungen modificirt wurden, wurden im Allgemeinen auf folgende Weise ausgeführt:

Das bei 100° C. längere Zeit getrocknete Salz (höhere Temperatur ist nicht zulässig, da sonst Zersetzung eintritt) wurde in einer Reibschale mit der betreffenden Menge Phosphorpentachlorid innig zusammengerieben, wobei, wenn das Salz gut getrocknet war, noch keine Reac-

tion eintritt, das Gemenge sodann in einen Kolben gebracht und im Oelbad auf die ihm bestimmte Temperatur erhitzt.

Sollte die Temperatur nicht über 110° C., den Siedepunkt des Phosphoroxychlorids, gesteigert werden, so genügte es, den Kolben durch einen Stöpsel mit langem Glasrohr, um die Salzsäure abziehen zu lassen, zu verschliessen; bei höherer Temperatur wurde das Erwärmen theils am aufrecht stehenden Kühler, so dass das abdestillirende Phosphoroxychlorid wieder zu dem Reactionsprodukt hineinlief und wiederholt zur Wirkung kommen konnte, oder im Destillirkolben mit Ansatzrohr und Vorlage vorgenommen. Ein Unterschied des Reactionsproduktes in qualitativer oder quantitativer Hinsicht bei Anwendung des einen oder andern Verfahrens wurde nicht constatirt; die Dauer der Einwirkung war im Allgemeinen eine bis zwei Stunden nach erreichter Temperatur.

Das Reactionsprodukt wurde mit Wasser übergossen, um die anorganischen Zersetzungsprodukte (wie $POCl_3$, $SOCl_2$ u. s. w.) als Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salzsäure gelöst zu erhalten, während die neu entstandenen organischen Produkte in Wasser unlöslich sein mussten. Da jedoch bei dieser Umsetzung starke Erwärmung eintritt und daher zu befürchten war, dass durch siedendes Wasser vielleicht ein oder das andere der organischen Produkte zerstört werden möchte, so wurde zu gleicher Zeit eine grössere Menge Aether zugesetzt, so dass die Temperatur nicht über dessen Siedepunkt steigen konnte, und zugleich alles Organische darin gelöst wurde. Da es für diese Untersuchung von besonderem Interesse war, alle rein anorganischen Verbindungen zu beseitigen, so wurde die ätherische Lösung des rohen Chlorids mit Wasser wiederholt gut ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Aethers erhält man einen mehr oder weniger consistenten braunen Syrup, aus welchem durch Krystallisation Nichts gewonnen und auch durch Sublimation des getrockneten Produktes

Nichts abgeschieden werden konnte. Der Gedanke lag daher sehr nahe, dass wir ein Gemisch von Körpern unter Händen hätten, die zum Theil in diesem freien Zustand überhaupt nicht krystallisirbar seien, und es handelte sich darum, ein Mittel zu finden, durch welches die vorhandenen Verbindungen in eine leichter trennbare, handlichere Form übergeführt wurden; hierbei durften jedoch die neuen Derivate nur so viel verändert werden, dass immer noch ein sicherer Schluss auf das zuerst entstandene Produkt gezogen werden konnte. Als solches Mittel bot sich das Kochen mit Wasser. Hierdurch mussten sämmtliche neu entstandene Körpern in zwei Klassen getrennt werden: diejenigen Verbindungen, bei denen sich Chlor direct an den Naphtalinkern angelagert hatte, sei es durch Substitution der Hydroxyl- oder der ganzen Sulfongruppe, wie z. B. im Dichlornaphtalin, waren aller Wahrscheinlichkeit nach in Wasser unlöslich und erlitten voraussichtlich auch beim Kochen keine Veränderung. Die andere Klasse von Verbindungen musste aus solchen bestehen, bei denen nur die Hydroxylgruppe der Sulfongruppe ersetzt, also kein direct am Kohlenstoff gelagertes Chlor vorhanden war, und es war anzunehmen, dass dieses Chlor beim Kochen mit Wasser leicht durch Hydroxyl wieder ersetzt werden könne, worauf die zurückgebildete, freie Sulfonsäure sich in Wasser lösen musste. Aus diesen beiden Gruppen von Verbindungen mussten sich die einzelnen Körper trennen und identificiren lassen.

Auf Grund dieser Betrachtung wurden die Versuche auf folgende Weise weiter ausgeführt:

Die durch zweimaliges Ausschütteln mit Wasser von allen anorganischen Theilen getrennte ätherische Lösung des Reactionsproduktes wurde in einem Kolben mit circa der 10fachen Menge Wasser übergossen und circa eine halbe Stunde lang gekocht, wobei sich die oben besprochene Umbildung eines Theils der entstandenen

Verbindungen vollzieht; das Wasser färbt sich dabei rothbraun, während am Boden des Gefässes sich eine braune, in der Wärme weiche und plastische, in der Kälte harte und spröde Masse abscheidet. Ein kleiner Theil derselben ist ebenfalls in dem kochenden Wasser löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten nach dem Filtriren ab. Das Filtrat selbst enthält nur leicht lösliche Körper und wird, wenn es auf dem Wasserbad eingedampft wird, zu einer schwarzen Schmiere, die sich in Wasser nicht mehr vollständig löst, sondern einen geringeren (bei öfterem Eindampfen und wieder Auflösen sich mehrenden) Rückstand von harziger Beschaffenheit hinterlässt. Dieser letzte, kleine, harzige Rückstand rührt wohl von tiefer gehenden Zersetzungen her, denn durch Sublimation des getrockneten Produktes wurde Naphtalin daraus gewonnen.

Die oben angeführten Speculationen machten es wahrscheinlich, dass die im Filtrate enthaltenen Verbindungen die freie Sulfongruppe enthielten; da sie selbst nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten, weil zu leicht löslich, so wurden die Salze dargestellt. Hierbei hatten sich bei den Versuchen mit β-Naphtol die schönsten Resultate herausgestellt, indem sich neben dem zurückgebildeten naphtolsulfonsauren Kali die oben erwähnten verätherten Verbindungen fanden. Es wurde daher auch hier ganz analog jenen Angaben gearbeitet. Die wässrige Lösung wurde mit kohlensaurem Kali neutralisirt und die filtrirte heisse Lösung erkalten gelassen, um die schwerlöslichen Kalisalze der etwa entstandenen Aether ausfallen zu lassen. Nachdem sich nach Verlauf von einem Tage Nichts abgeschieden hatte, wurde die Lösung in zwei Fractionen auskrystallisiren gelassen, und diese beide jedesmal für sich durch Umkrystallisiren gereinigt und für sich analysirt. Die Mutterlaugen, die stets sehr dunkel gefärbt waren und keine deutlichen Krystalle mehr abschieden, enthielten neben dem organischen Salz stets noch kleine Mengen von Salzsäure resp.

Chlorkalium: Bei der Zersetzung der Säurechloride durch Wasser wird nämlich Salzsäure in ziemlicher Menge gebildet, welche sich auch bei mehrmaligem Eindampfen auf dem Wasserbad nicht vollständig verjagen lässt.

Um auch diese letzteren Mutterlaugen noch untersuchen zu können, sollten die Kalisalze in die schwer löslichen Barytsalze übergeführt werden. Ich verfuhr auch hierbei genau nach der bei β-Naphtol angewendeten Methode. Die vorhandene Lösung wurde mit einer ausreichenden Menge Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade digerirt, sodann die freie Schwefelsäure an kohlensauren Baryt gebunden, wobei zugleich bei Anwendung von überschüssigem, kohlensaurem Baryt das Bariumsalz der noch vorhandenen organischen Säure gebildet werden sollte, welches dann beim Versetzen des Filtrates mit Alkohol ausfallen musste.

Diese Methode, welche bei ihrer Anwendung auf β-Naphtol, wo es sich hauptsächlich um Darstellung des Phosphorsäureäthers der Naphtolsulfonsäure und des Naphtolsulfonsäureäthers gehandelt hatte, gute Resultate gab, zeigte sich im vorliegenden Falle für nicht geeignet. Es fiel zwar beim Versetzen des Filtrates mit Alkohol ein Körper aus, doch war derselbe niemals ein rein organisches Barytsalz, vielmehr stets ein Gemenge desselben mit Kalisalz und Chlorkalium. Dieses Verhalten konnte auch durch tagelanges Digeriren auf dem Wasserbad mit einem bedeutenden Ueberschuss von kohlensaurem Baryt nicht geändert werden. Der in Wasser unlösliche Theil des Reactionsproduktes, der sich beim Kochen mit Wasser als weiches braunes Harz abschied, wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen in die unten näher zu beschreibenden Körper zerlegt.

Dieser soeben beschriebene Gang wurde im Wesentlichen bei der Verarbeitung des erhaltenen Reactionsproduktes einer ganzen Reihe von Versuchen inne ge-

halten; kleine Abänderungen werden bei der Beschreibung der einzelnen Versuche angegeben werden. Von einer grossen Anzahl, in qualitativer wie quantitativer Hinsicht nach jeder Richtung modificirter, Versuche, lasse ich die Beschreibung der vier Hauptversuche folgen, welche ganz analog den zu gleicher Zeit über β-Naphtolsulfonsäure ausgeführten ausgeführt, bei denen aber ganz andere Resultate als dort erlangt wurden.

Da die freie Sulfonsäure des α-Naphtols bei 100° C. schmilzt, die des β-Naphtols jedoch erst bei 126° C. (ähnlich wie die Naphtole selbst bei 94° resp. 122° C.), so war es von vorn herein wahrscheinlich, dass auch die übrigen Derivate des α-Naphtols und seiner Sulfonsäure eine ähnliche Schmelzpunktdifferenz gegenüber den vom β-Naphtol sich ableitenden Derivaten zeigen möchten, daher wohl auch zu ihrer Bildung eine etwas weniger hohe Temperatur bedürften als jene; und blieb ich daher stets um ungefähr 10° C. unter den dort angewendeten Temperaturen.

Versuch I.

Auf ein Molekül α-naphtolsulfonsaures Kali wurden $1^1/_2$ Moleküle Phosphorpentachlorid angewendet, beide in einer Reibschale innig zerrieben, wobei, falls das Salz nicht ganz trocken oder die Atmosphäre aussergewöhnlich feucht war, schon gelinde Erwärmung und Salzsäureentwicklung auftrat. Das Gemisch wurde im Kolben in ein Oelbad gegeben und dieses zwei Stunden lang auf 50° C. erwärmt. Hierbei ward die ganze Masse weich und plastisch ohne jedoch zum wirklichen Fliessen zu kommen und verblieb auch nach dem Erkalten in diesem Zustande. Es wurde mit Aether und Wasser übergossen, und, nachdem die Wärmeentwicklung vorüber war, gut durchgeschüttelt, wobei alles in Lösung ging und in dem Wasser nichts Organisches zurückblieb. Die ätherische Lösung wurde abgehoben und zum Verdunsten gebracht. Das erhaltene Produkt war ein dicker, brauner Syrup,

aus dem sich kein als solcher erkenntlicher, einheitlicher Körper abscheiden wollte. Desshalb wurde mit Wasser gekocht und zwar in einem Destillirkolben mit Vorlage, um in dieser die etwa mit den Wasserdämpfen übergehenden Produkte aufzufangen; ein derartiger Körper entstand jedoch nicht. Durch diese Behandlung ging bis auf einen minimalen harzigen Rückstand Alles in Lösung. Als diese nach dem Filtriren und Neutralisiren mit kohlensaurem Kali zum Krystallisiren gebracht wurde, liessen die beiden ersten Fractionen schon durch ihr Aeusseres erkennen, dass sie nur aus α-naphtolsulfonsaurem Kali bestanden, was auch durch Kalibestimmungen nachgewiesen wurde. Von einer α-Naphtolsulfonsäureäthernaphtolsulfonsäure resp. von deren Kalisalz, wie es sich bei gleicher Behandlung des β-Naphtols bildet, und welches wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser hier durchaus nicht hätte übersehen werden können, wurde Nichts gefunden. Nach dem Behandeln der letzten Mutterlauge mit Schwefelsäure und kohlensaurem Baryt wurde durch Ausfällen mit Alkohol ein Gemenge des Kali- und Barytsalzes der α-Naphtolsulfonsäure erhalten. Das Suchen nach einem Phosphorsäureäther war vergebens, denn es konnte in der gesammten Mutterlauge, nach der geeigneten Zersetzung, mit molybdänsaurem Ammon kein Phosphor nachgewiesen werden. Die Reaction ist demnach aufs Einfachste vor sich gegangen:

$$C_{10}H_6 . OH . SO_3K + PCl_5 = KCl + POCl_3 + C_{10}H_6 . OH . SO_2Cl,$$

$$C_{10}H_6 . OH . SO_2Cl + H_2O = C_{10}H_6 . OH . SO_3H + HCl,$$

d. h. die Hydroxylgruppe in der Sulfongruppe ist abgespalten und durch Chlor ersetzt worden, sodann durch Kochen mit Wasser für letzteres wieder eingeführt worden.

Das α-Naphtolsulfonsäurechlorid, welches auf diese Weise gewonnen wird, ist ein gelb bis braun gefärbter Syrup, der durch Kochen mit Thierkohle hellgelb und

durchsichtig wird, nicht krystallisirt (auch nicht unter der Luftpumpe) und nicht sublimirt werden kann, sondern beim Erhitzen zum grössten Theil verkohlt und nur geringe Mengen Naphtalin entstehen lässt.

Durch Behandeln der durch Chlorcalcium entwässerten ätherischen Lösung mit trockenem Ammoniakgas, bildet er ein krystallisirendes Amid, das jedoch bis jetzt nicht von dem anhaftenden Chlorammonium getrennt werden konnte, da alle Trennungsversuche durch Krystallisation an der gleichmässigen Löslichkeit beider Körper in den üblichen Lösungsmitteln scheiterten.

Versuch II.

Auf ein Molekül α-naphtolsulfonsaures Kali wurden zwei Moleküle Phosphorpentachlorid angewendet und das Gemenge zwei Stunden lang auf nicht ganz 100° C. (die Temperatur des kochenden Wasserbades) erhitzt. Bei gleicher Behandlung des β-Naphtols waren wieder mehrere ätherificirte Körper erhalten worden, so ein in Wasser unlöslicher und ein in Wasser leicht löslicher Phosphorsäureäther nebst einer Verbindung, welche wahrscheinlich ein Dinaphtolsulfonsäureäther ist.

Das Reactionsprodukt zeigte bei diesem Versuch nicht mehr jene weiche und plastische Consistenz, wie beim vorigen, sondern es bildete sowohl in der Wärme als nach dem Erkalten eine wirklich in sich zusammengeflossene, zähflüssige Masse. Dieselbe wurde genau so behandelt, wie bei Versuch I., wurde ebenso gereinigt und mit Wasser zersetzt. War nun beim früheren Versuch Alles in Lösung gegangen, so zeigte sich hier zuerst ein gegen kochendes Wasser beständiger Körper, der in heissem Wasser wenig löslich, mit den Wasserdämpfen übergerissen wurde und sich daraus beim Erkalten wieder ausschied. Man erhält so aus dem Destillat, wenn auch nur in äusserst geringer Menge, diese Substanz in öligen Tröpfchen, die sich bei weiteren Versuchen mehrten und

als Chlornaphtol erkannt wurden, dessen Bildung also hier bei 100° C. beginnt. Auch tritt die Harzbildung, welche im Versuch I. minimal war, hier schon in grösserem Massstabe auf.

Der in Wasser lösliche Theil wurde auf die angegebene Weise neutralisirt, fractionirt krystallisirt und zuletzt mit kohlensaurem Baryt behandelt. Das Ergebniss von drei hierauf bezüglichen Analysen ergab jedesmal die Formel für naphtolsulfonsaures Kali resp. Barium, nämlich 11% Kalium oder 19% Barium. Bei Untersuchung der Mutterlauge auf einen Phosphorsäureäther konnte auch hier kein Phosphor aufgefunden werden.

Es wäre demnach die Reaction bei 100° C. genau ebenso verlaufen wie bei 50° C., mit Ausnahme der Bildung ganz geringer Mengen Chlornaphtol. Da es jedoch nicht einzusehen ist, wie durch diese geringen Mengen das Aeussere des Reactionsproduktes derart hätte verändert werden können, dass es bei dem einen Versuch weich und plastisch, bei dem andern auch in der Kälte flüssig war, so ist es wohl gestattet den Schluss zu ziehen, dass das Reactionsprodukt hierbei nicht aus lauter Naphtolsulfonsäurechlorid bestanden habe, sondern aus einem Gemisch desselben mit einem andern Körper, der beim Zersetzen mit Wasser ebenfalls zur freien Sulfonsäure geworden. Ein solcher Körper wäre z. B. das innere Anhydrid der Naphtolsulfonsäure von der Formel:

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}O\\SO_2\end{matrix}>,$$

das sich aus dem Sulfonchlorid durch Austritt eines Moleküls Salzsäure und Bindung der beiden frei gewordenen Valenzen der Sauerstoffatome

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}O & H\\SO_2 & Cl\end{matrix}$$

gebildet hätte.

Die Frage, ob das wiedergewonnene naphtolsulfonsaure Kali aus der einen oder der andern Verbindung

hervorgegangen sei, dürfte nur sehr schwer zu entscheiden sein; es müsste denn gelingen, wenigstens einen dieser Körper in freiem Zustande abzuscheiden, was jedoch bei der wenig handlichen Natur beider kaum zu erwarten ist. Durch Ueberführung in andere Derivate dürfte sich eine Trennung kaum bewerkstelligen lassen, da aus beiden stets dieselbe Verbindung entstehen wird, so z. B. das gleiche Amid $C_{10}H_6<^{OH}_{SO_2NH_2}$, wobei nur bei Umwandlung des Säurechlorids Salzsäure austreten würde, bei der des innern Anhydrid's aber nicht.

Versuch III.

Auf ein Molekül α-naphtolsulfonsaures Kali wurden drei Moleküle Phosphorpentachlorid angewendet und das Gemisch zwei Stunden lang auf 130° C. erhitzt. Bei den entsprechenden Versuchen mit β-Naphtolsulfonsäure war Dichlornaphtalin in sehr geringer Menge, ein Condensationsprodukt aus zwei Molekülen Naphtolsulfonsäureäthernaphtolsulfonsäure, ein schwer löslicher und ein leicht löslicher Phosphorsäureäther gefunden worden.

Das hier erhaltene Reactionsprodukt war nach dem Erkalten von etwas festerer Consistenz als im ersten Versuch. Aus der mit Wasser ausgeschüttelten, ätherischen Lösung konnte, obwohl sich einzelne körnige Partikelchen darin vorfanden, auch nach dem Kochen mit Thierkohle, Nichts direct abgeschieden werden. Nach Abdunsten des Aethers wurde der aus dieser Lösung gebliebene Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt, wobei ein Körper überging, der sich in schmutzig rothen oder braunen, öligen Tropfen abschied. Nachdem derselbe eine Zeit lang destillirt war, kam ein Gemisch dieser Tropfen mit einem gelblich weissen, flockigen Körper, zuletzt dieser allein, jedoch in sehr geringer Quantität.

Dieser rothe Körper ist Chlornaphtol $C_{10}H_6<^{OH}_{Cl}$; der-

selbe beginnt sich schon bei 100° C. zu bilden, hier bei 130° C. wird die beste Ausbeute erzielt. Er wird durch Kochen mit Thierkohle und wiederholtes Destilliren mit Wasserdämpfen gereinigt. Der weisse flockige Körper, der erst dann übergeht, wenn das Chlornaphtol abdestillirt ist, und der sich bei höherer Temperatur in grösserem Massstabe bildet (siehe im folgenden Versuch), ist ein Dichlornaphtalin $C_{10}H_6<^{Cl}_{Cl}$.

Nachdem alles Destillirbare mit den Wasserdämpfen übergegangen ist, hinterbleibt im Kolben eine klare, braune Lösung und ein schwarzbraunes, in der Kälte hartes und sprödes, in der Wärme weiches und plastisches Harz, welches sich am Boden sammelt, so dass die Lösung bequem davon abgegossen werden kann. Die Lösung wurde mit kohlensaurem Kali neutralisirt und auf die mehrfach angegebene Weise zum Auskrystallisiren gebracht; ebenso nach Behandlung der letzten Mutterlauge mit kohlensaurem Baryt. Durch beide Verfahren wurde nur die Existenz von Naphtolsulfonsäure nachgewiesen.

Das schwarzbraune in Wasser unlösliche Harz löste sich zwar in Alkohol und Aether auf, ebenso in verdünnter Kalilauge, aus welcher Lösung es durch Salzsäure wieder ausgefällt wird; trotzdem entzog es sich vermöge seiner theer- resp. pechartigen Natur jeder eingehenden Untersuchung. Es konnte nur qualitativ nachgewiesen werden, dass es neben der organischen Substanz auch Chlor, Schwefel und Phosphor enthält. Durch Sublimation konnten daraus nur geringe Menge Naphtalin erhalten werden.

Versuch IV.

Auf ein Molekül α-naphtolsulfonsaures Kali wurden drei Moleküle Phosphorpentachlorid angewendet; Temperatur 160° C., Einwirkungsdauer eine Stunde.

Bei dem entsprechenden Versuch mit β-Naphtolsulfon-

säure resp. bei Steigerung der Temperatur auf 180° C. waren vorzüglich Dichlornaphtalin und Chlornaphtol erhalten worden.

Das Reactionsprodukt war hier schon in der Hitze fest geworden; nach dem Erkalten wurde es bröckelich und löste sich nicht mehr so leicht in Wasser auf, wie bei den früheren Versuchen. Als Grund hiervon mag wohl die massenhafte Bildung von Harz gelten, welches bei dieser Temperatur schon den grössten Theil des Reactionsproduktes ausmacht. Es wurde wie in den früheren Versuchen mit Aether und Wasser ausgeschüttelt, beide Schichten getrennt, und der nach Abdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt. In der Vorlage sammelte sich kein Chlornaphtol mehr, vielmehr ging sogleich das höhere Chlorprodukt, das Dichlornaphtalin, welches in kleiner Menge schon bei 130° C. gebildet worden war, in weissen, wolkigen Gebilden über, die sich beim Erkalten in der Vorlage zu dicken Flocken zusammenballten und hier schon einen ziemlichen Grad der Reinheit zeigten, nämlich den Schmelzpunkt 85° C., während der des reinen Produktes bei 92° C. liegt. Die wässrige, schwarzbraune Lösung wurde von den grossen Mengen des sich am Boden sammelnden Harzes getrennt und zeigte beim Neutralisiren, dass sie nur kleine Quantitäten naphtolsulfonsaures Kali enthielt, ausserdem war dasselbe sehr verunreinigt durch eine schwarze, theerartige Schmiere, die zwar Chlor und Schwefel, aber keinen Phosphor enthielt.

Da das bei diesem Versuch erhaltene Dichlornaphtalin kaum 6% der theoretischen Ausbeute betrug (dieselbe ist 75% des angewandten naphtolsulfonsauren Kalis), das zurückgewonnene Kalisalz aber nur 10% des angewendeten, so war es klar, dass bei einer Temperatur von 160° C. das Reactionsprodukt schon zum grössten Theil in das oben beschriebene, pechartige Harz übergeht. Be-

stätigt wurde dies durch einen Versuch bei dem 3 Mol. Phosphorpentachlorid und 1 Mol. α-naphtolsulfonsaures Kali am aufrecht stehenden Kühler auf 200° C. erhitzt wurden und wobei das ganze Reactionsprodukt fast ausschliesslich aus harzigen Massen bestand.

Wir hätten in diesen Versuchen die nach unserer theoretischen Betrachtung zu Anfang dieser Abhandlung wahrscheinlichen Verbindungen dargestellt, mit Ausnahme der Chlornaphtalinsulfonsäure $C_{10}H_6{<}^{Cl}_{SO_3H}$, entstanden aus dem Chlornaphtalinsulfonchlorid $C_{10}H_6{<}^{Cl}_{SO_2Cl}$.

Dasselbe hätte sich zugleich mit dem Chlornaphtol bilden und wahrscheinlich ein in Wasser schwer lösliches Kalisalz ergeben müssen. Da ein solches Salz nicht gefunden wurde, so erhält die Ansicht einen grossen Grad von Wahrscheinlichkeit, dass die Hydroxylgruppe des α-Naphtol's fester an den Naphtalinkern angelagert ist, als die Sulfongruppe in der α-Naphtolsulfonsäure, und dass erstere daher erst dann austritt, wenn bereits letztere durch Chlor substituirt ist und Dichlornaphtalin daraus entsteht.

Das Wichtigste, wenn auch nicht Unerwartetste in der ganzen Untersuchung ist jedoch die Erscheinung, dass kein einziges, den bei β-Naphtol in so reichem Masse gebildeten ätherificirten Körpern ähnliches, Produkt aufgefunden wurde; sondern dass dem α-Naphtol die Fähigkeit vollständig abzugehen scheint, seine Sulfonsäure innerlich mit sich selbst oder Phosphorsäure beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid zu verätherm.

α-Chlornaphtol $C_{10}H_6{<}^{OH}_{Cl}$

entstanden aus α-Naphtolsulfonsäure durch Substitution der Sulfongruppe.

Die beste Darstellungsmethode ist folgende: Das trockene, α-naphtolsulfonsaure Kali wird mit zwei Molekülen Phosphorpentachlorid zwei Stunden lang am aufrecht stehenden Kühler auf 120° C. erhitzt. Nach dem Reinigen durch Ausschütteln mit Aether und Wasser wird der nach Verdunsten des Aether's erhaltene Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt, in den Kolben aber eine grössere Quantität gereinigte Thierkohle hineingegeben. Das übergehende Produkt besteht nach dem Erkalten aus öligen rothen Tröpfchen, die sich am Boden sammeln, und von denen das darüberstehende Wasser leicht abgegossen werden kann. Sobald die ersten weissen Flocken übergehen (Dichlornaphtalin), unterbricht man die Destillation, sammelt das Chlornaphtol in einem Destillirkolben, fügt wieder etwas Thierkohle zu und destillirt zum zweiten Mal mit Wasserdämpfen. Das jetzt übergehende Produkt scheidet sich in rothen wolkigen Flocken ab, die aus reinem Chlornaphtol bestehen, abfiltrirt und im Exsiccator getrocknet werden. Schmelzpunkt 57° C. Dasselbe ist in Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt daraus in unschönen verfilzten, schlecht ausgebildeten Nadeln von demselben Schmelzpunkt. Es kann auch sublimirt werden, doch habe ich diese Reinigungsmethode wegen der grossen, durch Verkohlen entstehenden Verluste nicht angewendet.

Zwei Chlorbestimmungen ergaben beim Glühen mit Kalk:

1) Angewandte Substanz: 0,3214 Gr.
   Gefundenes Chlorsilber: 0,2586 Gr.
   Procente Cl gefunden: 19,96%.
   Procente Cl berechnet: 19,84%.
2) Angewandte Substanz: 0,3550 Gr.
   Gefundenes Chlorsilber: 0,2864 Gr.
   Procente Cl gefunden: 20,14%.
   Procente Cl berechnet: 19,84%.

Kleine Mengen von Chlornaphtol können auch noch auf die Weise gewonnen werden, dass man das im Destillirkolben mit der Thierkohle zurückbleibende Harz in Alkohol löst und diese Lösung mit Barytwasser auf dem Wasserbade längere Zeit digerirt. Der überschüssige Baryt wird dann mit Kohlensäure ausgefällt und das entstandene Barytsalz des Chlornaphtols durch mehrmaliges Kochen mit Wasser (worin es sich allerdings nur sehr schwer löst) ausgezogen.

Dichlornaphtalin $C_{10}H_6{<}^{Cl}_{Cl}$.

Die beste Darstellungsmethode ist folgende: Ein Molekül α-naphtolsulfonsaures Kali und drei Moleküle Phosphorpentachlorid werden zwei Stunden lang am aufrecht stehenden Kühler auf 150° C. erhitzt. Das Reactionsprodukt wird nach dem Erkalten mit Aether und Wasser ausgeschüttelt und der nach Abdunsten des Aethers bleibende Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt. Das in weissen Flocken übergehende Produkt wird abfiltrirt und gereinigt: erstens durch Sublimation, wobei jedoch wieder viel Material durch Verkohlen verloren geht; zweitens durch Sublimation und Krystallisation. Das Dichlornaphtalin ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Die besten Krystalle erhält man aus einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Aether, wobei sich beim langsamen Verdunsten des Aethers lange, feine, weisse Nädelchen im Alkohol abscheiden. Ist aller Aether verdunstet, so scheidet sich aus dem Alkohol allein das Dichlornaphtalin in gelblichen krümmeligen Wärzchen ab vom Schmelzpunkt 94° C. Werden diese Krystalle möglichst langsam, nachdem sie vorher vollständig getrocknet sind, bei möglichst niederer Tempera-

tur sublimirt, so erhält man gelblich weisse Nadeln. Der Schmelzpunkt wird dadurch aber nicht verändert.

Die erhaltenen analytischen Daten sind folgende:

Berechnet für $C_{10}H_6 . Cl_2$ =

C = 60,92%
H = 3,04 „
Cl = 36,04 „

100,00 „

Die Elementaranalyse ergab:

Angewendete Substanz = 0,3274 Gr.
= 0,8668 Gr. CO_2 = 0,1970 Gr. C
= 0,1927 „ H_2O = 0,0107 „ H
= 60,18% C
= 3,27 „ H
= 36,55 „ Rest für Cl.

Die Chlorbestimmung durch Glühen mit Kalk ergab:

Angewendete Substanz = 0,2544 Gr.
Gefundenes Chlorsilber = 0,3718 „
Procente Chlor gef. = 36,26%
Procente Chlor ber. = 36,04 „

Oxydation der α-Naphtolsulfonsäure und ihrer Derivate.

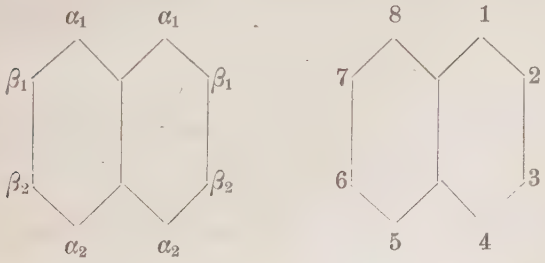
Gelegentlich eines kleinen Versuches hatte ich gefunden, dass bei Behandlung der α-Naphtolmonosulfonsäure mit chlorsaurem Kali und conc. Salzsäure Bichlornaphtochinon entsteht, während dies bei der β-Naphtolsulfonsäure nicht der Fall ist, wenigstens tritt dort nicht so leicht Reaction ein wie bei der α-Säure.

Der Versuch war auf folgende Weise ausgeführt worden: Das Kalisalz der Sulfonsäure wurde mit chlorsaurem Kali und wenig Wasser in einer Schale zusammengerieben, der entstandene dicke Brei mit den Händen zu Kugeln geformt und an der Luft trocknen gelassen. Die trocknen Kugeln wurden nach und nach in concentrirte Salzsäure eingetragen, wobei sich unter lebhafter Chlorentwicklung sogleich Bichlornaphtochinon in reichlicher Menge und ziemlicher Reinheit abschied, welches schon nach zweimaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 146° C. zeigt. Das auf diese Weise erhaltene Produkt ist dasselbe, welches zuerst von Laurent durch Einwirkung von Salpetersäure auf Chlornaphtalintetrachlorid dargestellt wurde (Ann. d. chim. e. phys. 74. 35); ferner von Graebe aus Binitronaphtol, chlorsaurem Kali und Salzsäure (Ann. Chem u. Pharm. 149.

1. (1869); und von Darmstädter und Wichelhaus auf die gleiche Weise aus α-Naphtol (Ann. Chem. u. Pharm. 152. 298. (1869)) erhalten worden ist.

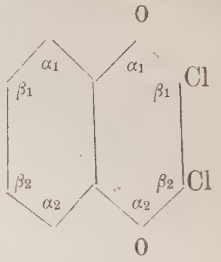
Wenn auch diese Reaction noch keinen endgültigen Schluss gestattet auf Beziehungen in der Stellung der in der α-Naphtolsulfonsäure enthaltenen Hydroxyl- und Sulfongruppen (denn es kann ja ebenso gut eine dieser Gruppen durch eines der Chloratome des Bichlornaphtochinons ersetzt sein wie durch eines der Sauerstoffatome), so führte dieselbe doch zu dem Gedanken, dass durch Anwendung anderer Oxydationsmittel die α-Naphtolsulfonsäure resp. ihre Derivate sich in solche Sauerstoffverbindungen überführen lassen könnten, welche einen Einblick in die Stellung beider Gruppen zu einander gewähren.

Bezeichnen wir nach dem Vorgang von Reverdin-Nölting die zwei unter einander gleichen Stellungen in jeder Hälfte des Naphtalinkernes mit α_1, α_2 und β_1, β_2; falls beide substituirenden Gruppen in derselben Hälfte liegen, so binden wir die Buchstaben mit einem, falls in beiden Hälften vertheilt, mit zwei Strichen:



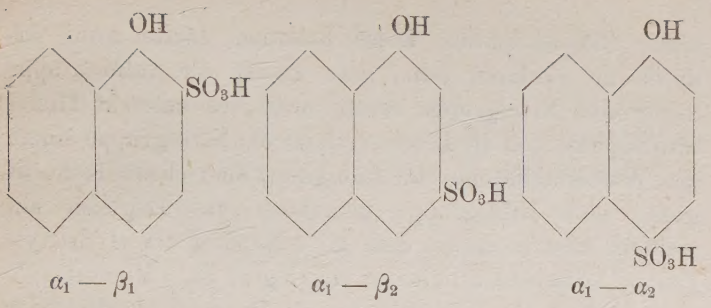
Für das Bichlornaphtochinon ist durch Ueberführung in Phtalsäure die Stellung $\alpha_1 - \beta_1 - \beta_2 - \alpha_2$ nachgewiesen, folglich müssen auch in der α-Naphtolsulfonsäure, woraus dasselbe entstanden, Hydroxyl und Sulfongruppe in demselben Benzolring liegen, und kann keine Lagerung

$\alpha_1 = \alpha_1(_2)$ oder $\alpha_1 = \beta_1(_2)$, also in zwei verschiedenen Hälften des Naphtalinkernes, statthaben. Um einen noch deutlicheren directen Beweis hierfür zu haben, wurde der Versuch gemacht, die α-Naphtolsulfonsäure selbst durch Oxydationsmittel in Phtalsäure überzuführen; wäre die Lagerung der Gruppen doch an zwei verschiedenen Kernen gewesen, so hätte nach Abspaltung des einen Ringes eine Oxyphtalsäure $C_6H_3 . OH . (COOH)_2$ oder eine Sulfophtalsäure $C_6H_3 . SO_3H . (COOH)_2$ erhalten werden müssen.



Zu dieser Oxydation wurde eine Quantität α-naphtolsulfonsaures Salz mit der berechneten Menge übermangansaurem Kali in wässriger Lösung zusammengebracht und mehrere Tage lang unter zeitweiligem Zusatz einiger Tropfen Säure erhitzt. Auf diese Weise ging die Reaction langsam vor sich und es wurde durch Einleiten der auftretenden Gasbläschen in Barytwasser das Entweichen von Kohlensäure constatirt. Nachdem die ganze Masse braun gefärbt war, wurde der entstandene Braunstein sammt der Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und sodann mit einem Gemisch von Alkohol und Aether mehrmals extrahirt. Nach dem Abfiltriren und Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein zwar nicht krystallisirter aber doch rein weisser Körper zurück, der im Exsiccator vollständig getrocknet in reinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 128° C. sublimirte: Phtalsäureanhydrid.

War nun hierdurch auch ein vollständiger Beweis geliefert, dass beide Gruppen an demselben Benzolring liegen, so waren doch noch immer drei Möglichkeiten der Lagerung vorhanden, nämlich:



$\alpha_1 - \beta_1$ $\alpha_1 - \beta_2$ $\alpha_1 - \alpha_2$

Diese Frage zur Entscheidung zu bringen schien es am geeignetsten das Chinon darzustellen; da dies jedoch durch directes Oxydiren der Naphtolsulfonsäure nicht wohl thunlich war, so mussten statt derselben die daraus derivirenden Chlorprodukte, Dichlornaphtalin und Chlornaphtol verwendet werden, woraus dann folgende Oxydationsprodukte erhalten werden konnten, die einen directen Schluss auf die gegenseitige Stellung der Substituenten gestatteten:

Entstand aus dem Chlornaphtol oder Dichlornaphtalin das gewöhnliche Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$, so war damit die Parastellung der Substituenten nachgewiesen; entstand ein Monochlornaphtochinon, so war bewiesen, dass sich (da im α-Naphtol die Hydroxylgruppe eo ipso in der α-Stellung steht) das Chloratom resp. die durch dasselbe vertretene Sulfongruppe in der Stellung $\alpha_1 - \beta_1$ oder $\alpha_1 - \beta_2$ d. h. Ortho oder Meta zur Hydroxylgruppe befunden hatte.

Mehrfache Versuche eine derartige Oxydation durch Behandlung mit Chromsäure oder übermangansaurem Kali herbeizuführen hatten stets nur das eine Resultat, dass Phtalsäure gebildet wurde; als das einzige Oxydationsmittel, welches zu dem gewünschten Chinon führte, zeigte sich concentrirte Salpetersäure. Lässt man dieselbe auf α-Naphtolsulfonsäure einwirken, so entsteht schon in der

Kälte Binitronaphtol. Diese Reaction dürfte wohl dadurch zu erklären sein, dass zuerst die Sulfongruppe durch eine Nitrogruppe ersetzt wird, es entsteht Mononitronaphtol und in diesem verleiht die Nitrogruppe einem der Wasserstoffatome die Fähigkeit, sich ebenfalls leicht gegen eine Nitrogruppe umzutauschen. Zugleich ein weiterer Beweis dafür, dass im α-Naphtol die Hydroxylgruppe ausserordentlich fest angelagert ist. Kommt aber Salpetersäure zur Einwirkung auf Dichlornaphtalin oder Chlornaphtol, so löst sich ersteres beim Erwärmen, letzteres schon in der Kälte vollständig auf, und beim Eingiessen dieser Lösung in Wasser scheiden sich gelbe Flocken aus; dieselben wurden abgepresst, im Exsiccator vollständig getrocknet und sublimirt, wobei schon bei der ersten Sublimation der Körper in feinen goldgelben Nädelchen erschien. Durch Glühen mit Kalk und entsprechende Behandlung mit Salpetersäure und Silbernitrat konnte kein Chlor darin aufgefunden werden. Der Schmelzpunkt war 135° C. Es war also bei der Oxydation das gewöhnliche Naphtochinon entstanden. Die von demselben abfiltrirte wässrig salpetersaure Lösung wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, im Exsiccator vollständig getrocknet und sublimirt. Es zeigten sich die für Phtalsäureanhydrid charakteristischen, lang gestreckten, feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 128° C. Das Auftreten der Phtalsäure in der Lösung erklärt sich sehr einfach dadurch, dass das zuerst entstandene Naphtochinon bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt wird; nachgewiesen wurde dies auch noch dadurch, dass Naphtochinon für sich allein mit Salpetersäure oxydirt wurde, wobei ebenfalls Phtalsäure entsteht.

Im Naphtochinon stehen erwiesenermassen die beiden Sauerstoffatome in der Stellung $\alpha_1 - \alpha_2$; die gleiche Stellung müssen auch die Hydroxylgruppe und das Chloratom im Chlornaphtol und die beiden Chloratome im

Dichlornaphtalin, woraus das Chinon entstanden war, inne haben.

Hierdurch ist denn wohl auch ein vollkommener Beweis geliefert, dass sich in der α-**Naphtolmonosulfonsäure Hydroxyl und Sulfongruppe in der Parastellung** ($\alpha_1 - \alpha_2$) **befinden.**

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, meinen hochverehrten Lehrern, dem Herrn Prof. Dr. Ad. Claus und Herrn Hofrath L. v. Babo an dieser Stelle meinen wärmsten Dank für die mir stets gewährte freundliche Unterstützung bei meinen Arbeiten auszusprechen.

D. V.